



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

N.

MI2003 A 000630

Invenzione Industriale



*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai dati
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li

18 FEB. 2004

FIL DIRIGENTE

Potito Galloppo
dr. Potito GALLOPPO

AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE. DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA

MODULO A

marca
da
bollo

PUBBLICO

N.G.

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione SUED CHEMIE MT S.R.L.
Residenza Via Cornaggia, 10 - 20123 Milano codice 11807290157/11111111
2) Denominazione _____
Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome Luisa Zambon cod. fiscale ZMBLSU59S57F205B/1111
denominazione studio di appartenenza _____
via dell'arcivescovado n. 1111 città Milano cap 20122 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/ci/scl) _____ gruppo/sottogruppo _____

Catalizzatori per ossiclorurazione dell'etilene a 1,2-dicloroetano

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☐

SE ISTANZA: DATA _____ N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) Francesco Casagrande 3) _____
2) Carlo Orsenigo 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato
S/R

1) _____
2) _____

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) ☒ PROV n. pag. 11 riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) ☐ PROV n. tav. _____ disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) ☒ RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale
Doc. 4) ☐ RIS designazione inventore
Doc. 5) ☐ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) ☐ RIS autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale Euro centoottantotto/51

obbligatorio

COMPILATO IL 28/03/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

CONTINUA SI/NO NODEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

codice 15

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 000630

Reg. A.

L'anno DUEMILATREil giorno TRENTUNOdel mese di MARZO

il(i) richiedente(i) sopradenotato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di _____ fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraripartito.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

dell'Ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 2003 A 000630

REG. A

DATA DI DEPOSITO

31 MAR 2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

D. TITOLO

Catalizzatori per ossiclorurazione dell'etilene a 1,2-dicloroetano

L. RIASSUNTO

Catalizzatori di ossiclorurazione dell'etilene a 1,2-dicloroetano comprendenti composti di rame e di magnesio supportati su allumina in cui il rame, espresso come metallo, è presente in quantità da 7 a 12% in peso ed il rapporto Mg/Cu è di 0.05 a 1 ed in cui il rapporto tra la concentrazione del rame fornita dal rapporto Al/Cu in superficie e quella fornita dal rapporto Al/Cu in tutta la particella del catalizzatore è da 0.8 a 1.3.

M. DISEGNO





La presente invenzione riguarda un catalizzatore per la ossiclorurazione dell'etilene a 1,2-dicloroetano (1,2 - DCE), il suo metodo di preparazione e l'impiego dello stesso nel processo di ossiclorurazione.

Catalizzatori per l'ossiclorurazione dell'etilene a 1,2 - DCE comprendenti un composto di rame, generalmente cloruro rameico, e promotori a base di sali dei metalli alcalini e/o alcalino-terrosi e delle terre rare sono ben noti in letteratura.

Il contenuto in rame di questi catalizzatori è in genere non maggiore di 6-8% in peso.

Sono noti anche catalizzatori con contenuto in rame che può arrivare a 12-14% in peso. Esempi di questi catalizzatori sono descritti nel brevetto GB 1,189,815.

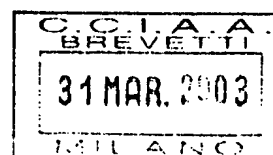
I catalizzatori vengono preparati per coprecipitazione di un idrogel di rame e allumina, cui segue un invecchiamento del precipitato tra 10 e 40°C per almeno 10 ore, l'essiccamento e lavaggi ed infine la calcinazione a temperature tra 300° e 600°C per un tempo sufficiente a convertire l'idrogel di allumina a gamma allumina.

I catalizzatori vengono di preferenza impiegati in letto fluido.

A differenza dei catalizzatori ad elevato contenuto in rame (12% in peso) ottenuti per impregnazione dell'allumina con una soluzione di un sale di rame e, che secondo il brevetto sopra citato, forniscono basse conversioni dell'acido cloridrico e notevole combustione dell'etilene a CO e CO₂, i catalizzatori preparati per coprecipitazione permettono di ottenere, nelle condizioni di impiego riportate nel brevetto, buone prestazioni sia in termini di conversione e di selettività che di stabilità del letto fluido.

L'inconveniente di questi catalizzatori è però dovuto al fatto che è necessario operare con elevate velocità spaziali e cioè con bassi tempi di contatto e conseguentemente con notevole riciclo dell'etilene non convertito.

MI 2003 A 0 0 0 6 3 0





Sono noti catalizzatori del commercio ad elevato contenuto in rame (12-13% in peso) probabilmente preparati col metodo della coprecipitazione, che, anche operando a temperature relativamente basse (210°C) provocano notevole combustione dell'etilene.

Si è ora inaspettatamente trovato che è possibile ottenere catalizzatori di ossiclorurazione dell'etilene a 1,2 – DCE ad elevato contenuto in rame, preparati mediante impregnazione dell'allumina, che non presentano gli inconvenienti dei catalizzatori della tecnica nota ottenuti per coprecipitazione ma che, al contrario, forniscono buone prestazioni sia in termini di selettività molare a 1,2-DCE che di produttività (Kg di 1,2- DCE/Kg catalizzatore per ora).

Il contenuto in rame dei catalizzatori dell'invenzione varia da 7 a 12% in peso; comprendono, oltre ai composti di rame, anche composti di magnesio in quantità tale che il rapporto Mg/Cu è compreso da 0.05 a 1.

La distribuzione del rame in questi catalizzatori è tale che il rapporto X/Y in cui X è il rapporto Al/Cu determinato mediante analisi XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy) e Y è il rapporto Al/Cu in tutta la particella sia nell'intervallo da 0.8 a 1.3.

I composti di rame e magnesio preferibilmente utilizzati sono i cloruri.

I catalizzatori, oltre ad un composto di rame e magnesio, possono comprendere anche promotori scelti tra i composti dei metalli alcalini, alcalino-terrosi e delle terre rare o loro miscele. Preferiti sono i cloruri di potassio rubidio e cesio e loro miscele.

L'allumina ha area superficiale compresa tra 90 e 260 m²/g, volume dei pori di 0.4-0.6 cm³/g. L'area superficiale dei catalizzatori varia da 60 a 150 m²/g. Preferibilmente si impiega gamma allumina di preferenza è inferiore a 100 ppm, il volume pori varia da 0.15 a 0.35 cm³/g.

La granulometria dell'allumina è per almeno il 60% formata di preferenza da particelle con dimensione tra 60 e 125 micron.



La preparazione del catalizzatore viene effettuata per impregnazione dell'allumina in due o più stadi, in cui nella prima impregnazione viene impiegato un volume di soluzione del sale di rame e di magnesio uguale, preferibilmente inferiore, al volume dei pori dell'allumina, nella seconda impregnazione un volume inferiore a quello della prima impregnazione, ad es. il 60% del volume dei pori, ed un volume ancora inferiore, ad es. il 40% del volume dei pori, nella terza impregnazione.

La tripla impregnazione viene di preferenza impiegata quando il contenuto in rame del composto da supportare è maggiore di 9-10% in peso.

La polvere della prima impregnazione viene essiccata a 100°-130°C per un tempo sufficiente, ad es. 16 ore in stufa; segue la seconda impregnazione e l'essiccamento in stufa della polvere ottenuta e così di seguito per le impregnazioni successive.

La soluzione dei sali viene preparata sciogliendo gli stessi in acqua distillata, facilitando la dissoluzione con blando riscaldamento; la soluzione viene quindi spruzzata sull'allumina posta in un contenitore mantenuto in rotazione. Si può operare anche in letto fluido.

Le soluzioni sono di preferenza acide per acido cloridrico o altri acidi forti impiegati in quantità da 0.1 a 1 equivalente per g-atomo di rame. Tali soluzioni si impiegano in particolare quando il rame da fissare è maggiore di 9-10%.

La distribuzione del rame viene determinata con metodo XPS con cui si misura la concentrazione degli atomi di rame (cioè il rapporto Al/Cu) in uno strato superficiale di 2-3 nm.

Per ulteriori indicazioni sul metodo XPS si fa riferimento a USP 4,587,230 e 4,871,707.

Il processo di ossiclorurazione viene condotto di preferenza in letto fluido secondo metodi noti operando a temperature tra 190° e 235°C ed impiegando temperature crescenti col contenuto in magnesio del catalizzatore.

Wal

L'elevato contenuto in rame attivo del catalizzatore assicura buone prestazioni sia in termini di resa in DCE che di produttività anche operando alle temperature relativamente basse sopra menzionate.

Si opera di preferenza con rapporti Cl/C in reazione di 0.60-0.65, rapporti molari O₂/etilene in reazione di 0.4-0.5 e con velocità lineare di 20-22 cm/s e tempi di contatto di 5-6 secondi.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo ma non limitativo.

ESEMPIO 1

1600 g di gamma allumina sono stati impregnati a spruzzo una prima volta in giara rotante da 5 litri, a temperatura ambiente, con 720 ml di una soluzione acquosa di volume totale di 1200 ml contenente: CuCl₂·2H₂O : 481.5g.

MgCl₂·6H₂O : 187.7g;

resto acqua demineralizzata fino ad un volume di 1200 ml.

Il volume di 720 ml è stato aggiunto gradualmente nella giara.

La polvere impregnata viene essiccata a 110°C per 16 ore in stufa, preventivamente portata alla temperatura desiderata.

Segue una seconda impregnazione con il rimanente volume di soluzione (480 ml) ed essiccamento finale a 110° C per 16 ore.

L'allumina impiegata aveva le seguenti caratteristiche:

area superficiale 218 m²/g;

volume pori: 0.50 cm³/g;

granulometria con particelle con diametro:

- maggiore di 125 = 4.7%
- tra 90 e 125 = 35.1%
- tra 63 e 90 = 44.3%





- tra 40 e 63 = 13.8%
- inferiore a 40 = 1.4%

Il catalizzatore aveva area superficiale di $119 \text{ m}^2/\text{g}$, volume pori $0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$, raggio medio dei pori 3.7 nm , densità apparente 1.77 g/cm^3 , bulk density 1.16 g/cm^3 ; 78% delle particelle aveva dimensione tra 63 e 125 micron, 8% tra 40 e 63 micron, 2.2% dimensione maggiore di 125 micron, 1.9% inferiore a 40 micron.

Il contenuto in peso in Cu era 7.82%, in Mg 1.02%.

Il rapporto Al/Cu bulk (Y) era 12.7, il rapporto Al/Cu XPS (strato di 2-3 nm) 11.6; il rapporto X/Y di 0.91.

Il catalizzatore è stato provato in reattore in vetro dotato di un sistema per il controllo della alimentazione ed il dosaggio dei reagenti, un sistema di raffreddamento per la condensazione ed il recupero dei prodotti condensabili.

Gli incondensabili sono stati misurati mediante gas cromatografia.

Durante la prova, i prodotti condensati sono raccolti in due fasi, una acquosa ed una organica. Le due fasi sono separate e pesate; l'acido cloridrico viene analizzato mediante gas cromatografia al fine di determinare la purezza di DCE e verificare la quantità dei sottoprodotti clorurati.

Le dimensioni del reattore erano: diametro interno di 20.6 mm altezza di 3200 mm.

I test sono stati condotti alla pressione di 1.6 ata, con velocità lineare di $21\text{-}22 \text{ cm/s}$, operando a temperature tra 210 e 230°C . E' stato impiegato ossigeno quale ossidante, il rapporto Cl/C era di 0.60-0.65, quello $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ di $0.41 - 0.44$.

La produttività del catalizzatore è espressa in Kg di DCE puro per litro di catalizzatore per ora.

I risultati ottenuti sono riportati in Tabella.

ESEMPIO 2

1500 g di gamma allumina avente le caratteristiche dell'ESEMPIO 1, sono stati impregnati una prima volta in giara rotante di 5 litri, a temperatura ambiente, con 675 ml di una soluzione acquosa di volume totale di 1500 ml contenente:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 777.9\text{g},$

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 303.9\text{g},$

$\text{HCl } 37\% \text{ peso} = 65.0 \text{ ml},$

resto acqua demineralizzata fino a volume di 1500 ml.

La polvere viene essiccata a 110°C per 16 ore in stufa preventivamente portata alla temperatura desiderata. Segue una seconda impregnazione con 450 ml del rimanente volume di soluzione e successivo essiccamento a 110°C in stufa.

Segue una terza impregnazione con 375 ml del rimanente volume di soluzione ed essiccamento a 110°C per 16 ore in stufa.

Il catalizzatore conteneva 11.49% in peso di Cu, 1.47% in peso di Mg; il rapporto Y era 7.6 quello X 9; X/Y 1.18. L'area superficiale era di $90.6 \text{ m}^2/\text{g}$; il volume dei pori di $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$, il raggio medio 4.2 nm, la densità apparente 1.89 g/cm^3 , la densità bulk 1.21 g/cm^3 .

La distribuzione granulometrica comprendeva particelle con diametro (in micron): 77% con diametro da 63 a 125; 15.8% con diametro tra 40 e 63; 6.2% con diametro inferiore a 40.

Il catalizzatore è stato impiegato in test di ossiclorurazione nelle condizioni dell'ESEMPIO 1.

La produttività del catalizzatore è espressa in Kg di DCE puro per litro di catalizzatore e per ora.

I risultati sono riportati in Tabella.

ESEMPIO 1 DI CONFRONTO

1200 g di allumina avente le caratteristiche dell'ESEMPIO 1 sono stati impregnati in giara rotante di 5 litri con 540 ml di una soluzione contenente:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 282.1\text{g}$

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 135.3\text{g}$

$\text{HCl } 37 \text{ peso} = 48.0 \text{ ml}$

La polvere è stata poi essiccata nelle condizioni dell'ESEMPIO 1.

Il catalizzatore conteneva 6.31% in peso di Cu, 1.00% in peso di Mg. Il rapporto X/Y era di 1.8; l'area superficiale $93 \text{ m}^2/\text{g}$, il volume dei pori $0.26 \text{ cm}^3/\text{g}$, il raggio medio di 5.6 nm. La distribuzione granulometrica era simile a quella dell'ESEMPIO 1.

Il catalizzatore è stato impiegato in test di ossiclorurazione nelle condizioni dell'ESEMPIO 1.

I risultati sono riportati in Tabella.

La produttività del catalizzatore di questo esempio, come pure dell'ESEMPIO 2 DI CONFRONTO è espressa in Kg di DCE puro per litro di catalizzatore per ora.

ESEMPIO 2 DI CONFRONTO

Un catalizzatore del commercio supportato su gamma allumina, contenente 12.50% in peso di rame e 5.58% in peso di cloro, ed in cui il rapporto X/Y era di 3, l'area superficiale $237 \text{ m}^2/\text{g}$, il volume dei pori $0.34 \text{ cm}^3/\text{g}$; il raggio medio dei pori 2.9 nm, la densità apparente 1.56 g/cm^3 , il 58% delle particelle aveva dimensione tra 63 e 125 micron, il 20.5% tra 40 e 63; il 15.9% inferiore a 40 micron è stato provato nelle condizioni dell'ESEMPIO 1. I risultati sono riportati in Tabella.

Wdh

Tabella

TEMPERATURA MEDIA DI REAZIONE = 210°C						
Catalizzatore	Conv. HCl	Selettività % molare di C ₂ H ₄ a			Purezza EDC % molare	Produttività Kg DCE/l cat ora
		DCE	COx	Cloruri vari		
Es. 1	99.92	98.01	1.60	0.39	99.60	0.51
Es. 1 Cfr.	99.91	97.87	1.77	0.53	99.63	0.50
Es. Cfr. 2	99.93	94.61	5.00	0.39	99.60	0.50
TEMPERATURA MEDIA DI REAZIONE = 220°C						
	Conv. HCl	Selettività % molare di C ₂ H ₄ a			Purezza EDC % molare	
		EDC	COx	Cloruri vari		
Es. 1	99.94	97.26	2.35	0.39	99.59	0.50
Es. 2	99.96	97.76	1.82	0.42	99.57	0.51
Es. 1 Cfr.	99.92	96.98	2.58	0.44	99.55	0.50
TEMPERATURA MEDIA DI REAZIONE = 230°C						
	Conv. HCl	Selettività % molare di C ₂ H ₄ a			Purezza EDC % molare	
		EDC	COx	Cloruri vari		
Es. 1	99.92	96.00	3.53	0.47	99.52	0.50
Es. 2	99.95	96.83	2.70	0.43	99.52	0.51
Es. 1 Cfr	99.92	95.67	3.89	0.44	99.54	0.50

Wdh





Rivendicazioni

1. Catalizzatori per l'ossiclorurazione dell'etilene a 1,2 – dicloroetano comprendenti composti di rame e di magnesio supportati su allumina, in cui il rame, espresso come metallo, è presente in quantità da 7 a 12% in peso ed il rapporto Mg/Cu è da 0.05 a 1, caratterizzati dal fatto che la distribuzione del rame nella particella del catalizzatore è tale che il rapporto X/Y tra la concentrazione degli atomi di rame in superficie data dal rapporto Al/Cu (X) in superficie (strato di 20-30Å), e quella data dal rapporto Al/Cu (Y) riferito a tutta la particella è da 0.8 a 1.3.
2. Catalizzatori secondo la rivendicazione 1, in cui il composto di rame è cloruro rameico e quello di magnesio cloruro di magnesio.
3. Catalizzatori secondo le rivendicazioni da 1 a 3, in cui il contenuto in rame è 9-12% in peso ed il rapporto Mg/Cu è da 0.1 a 0.5.
4. Catalizzatori secondo le rivendicazioni da 1 a 3 aventi area superficiale da 60 a 150 m²/g.
5. Catalizzatori secondo le rivendicazioni da 1 a 4 comprendenti come promotori composti dei metalli alcalini.
6. Catalizzatori secondo le rivendicazioni da 1 a 5 supportati su gamma allumina.
7. Procedimento per la preparazione dei catalizzatori delle rivendicazioni da 1 a 6 comprendenti la impregnazione dell'allumina in più stadi in cui nel primo stadio si impiegano volumi di soluzione acquosa dei composti di Cu e Mg uguali o inferiori al volume dei pori dell'allumina e negli stadi successivi volumi via via decrescenti rispetto a quello impiegato nel primo stadio.

Wd

8. Procedimento secondo la rivendicazione 7, in cui la polvere impregnata viene essiccata prima di ogni stadio di impregnazione.
9. Procedimento di ossiclorurazione dell'etilene a 1.2 – dicloroetano, in cui viene impiegato il catalizzatore delle rivendicazioni da 1 a 6 operando in letto fluido a temperature tra 190° e 235°C impiegando ossigeno come agente ossidante e rapporti molari Cl/C in reazione di 0.6-0.7 e O_2/C_2H_4 in reazione di 0.4-0.5.

Wd

